CPI GMPI

AB

FS FA

```
DERWENT INFORMATION LTD
                           COPYRIGHT 2001
     ANSWER 1 OF 1 WPIX
L3
                        WPIX Full-text
     1997-551271 [51]
AN
                        DNC C1997-176032
    N1997-459310
DNN
     Three component coating composition for repair lacquering of car body -
     contains hydrophilised resin prepared by polymerising functional monomers
TT
     in pre-emulsion of hydrophobic resin, with acrylate binder.
     A14 A28 A82 G02 P42
DC
     GRANDHEE, S; LETTMANN, B; MAYER, B; NIENHAUS, E; RINK, H
IN
     (BADI) BASF LACKE & FARBEN AG; (BADI) BASF COATINGS AG
PA
CYC
     DE--19618446 A1 19971113 (199751)*
WO---9742247 A1 19971113 (199751) DE
                                                     C09D-175-04
                                              18p
PΙ
                                                     C08G-018-62
                                              61p
        RW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
         W: CA JP MX US
                                                     C08G-018-62
     EP----897405 A1 19990224 (199912)
                                         DE
         R: AT BE DE ES FR GB IT NL SE
     EP---897405 B1 20000126 (200010)
R: AT BE DE ES FR GB IT NL SE
                                                     C08G-018-62
                                         DE
                     20000215 (200016)
                                                     B05D-007-14
     US---6025031 A
                                                     C08G-018-62
                     20000302 (200018)
     DE--59701071 G
                                                     C08G-018-62
     ES---2144859 T3 20000616 (200036)
                                                     C08G-018-62
     MX---9809236 A1 20000401 (200124)
                                                     C09D-133-06
     JP2001504866 W 20010410 (200128)
                                              45p
ADT DE--19618446 A1 1996DE-1018446 19960508; WO---9742247 A1 1997WO-EP02024
     19970422; EP---897405 A1 1997EP-0921690 19970422, 1997WO-EP02024
     19970422; EP---897405 B1 1997EP-0921690 19970422, 1997WO-EP02024
     19970422; US---6025031 A 1997WO-EP02024 19970422, 1998US-0180083 19981211;
     DE--59701071 G 1997DE-0501071 19970422, 1997EP-0921690 19970422,
     1997WO-EP02024 19970422; ES---2144859 T3 1997EP-0921690 19970422;
     MX---9809236 A1 1998MX-0009236 19981105; JP2001504866 W 1997JP-0539470
     19970422, 1997WO-EP02024 19970422
FDT EP---897405 A1 Based on WO---9742247; EP---897405 B1 Based on
     WO---9742247; US---6025031 A Based on WO---9742247; DE--59701071 G Based
     on EP---897405, Based on WO---9742247; ES---2144859 T3 Based on
      EP---897405; JP2001504866 W Based on WO---9742247
 PRAI 1996DE-1018446 19960508
      ICM B05D-007-14; C08G-018-62; C09D-133-06; C09D-175-04
TC
          B05D-007-16; C08G-018-40; C08G-059-62; C09D-133-04; C09D-151-08;
           C09D-167-00
          19618446 A UPAB: 19971222 Coating compositions containing not less than 3
AB
      components are claimed. Component (I) contains binder (A) comprising (A1) acrylate
      polymer(s), (A2) polyester resin(s), (A3) polyurethane resin(s) and/or (A4) other
                   (A1), (A2) and (A3) contain hydroxyl (OH) groups and acid groups that
      can be converted into the acid anions and are dissolved or dispersed in optionally
                                            Component (II) contains crosslinking agent (F)
      water-dilutable organic solvent(s).
      comprising di- and/or polyisocyanate (F1), dissolved or dispersed in organic
      solvent(s) and/or other cross-linking agent(s) of epoxide(s) (F2) with not less than
      2 epoxide group/molecule and/or aminoplastics resin(s) (F3). Component (III)
      contains an aqueous dispersion of a hydrophilised polymeric resin and optionally
       (A1), (A2), (A3) and/or (A4) in aqueous dispersion. The aqueous hydrophilised
      polymeric resin dispersion is prepared by converting: (i) an aqueous dispersion in
      deionised water into a pre-emulsion containing microparticles of a hydrophobic
      polymeric resin and specified monomers by subjecting the dispersion to high shear;
           (ii) polymerising the polymerisable constituents of the pre-emulsion. The
      monomers are: (aa1) (meth)acrylic ester(s) free from carboxyl groups,
       ethylenically unsaturated monomer(s) containing OH group(s) and free from carboxyl
       groups, and/or (aa3) ethylenically unsaturated monomer(s) from carboxyl groups, and
       (aa4) ethylenically unsaturated monomer(s) containing carboxyl group(s). USE - Used
       for lacquering car bodies and/or plastics components and for car repair lacquers
       (all claimed). The compositions are suitable for body colour or filler and in base
       coat/clear coat systems. ADVANTAGE - 3-Component compositions give better properties
       and better lacquer films than known aqueous 2-component polyurethane coating
       systems. They avoid surface defects and structures and optical defects, such as grey
       streaks. Addition of HP provides additional advantages, especially higher gloss,
       good filling, reduced tendency to form bubbles, better spraying and flow and good
       resistance to weathering. Dwg.0/0
```

196 18 446.0

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

WO 97/42247 (51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 C08G 18/62 (43) Internationales 13. November 1997 (13.11.97) Veröffentlichungsdatum:

DE

PCT/EP97/02024 (21) Internationales Aktenzeichen:

8. Mai 1996 (08.05.96)

22. April 1997 (22.04.97) (22) Internationales Anmeldedatum:

(30) Prioritätsdaten:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LETTMANN, Bernhard [DE/DE]; Heineweg 2, D-48317 Drensteinfurt (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, D-48153 Münster (DE). MAYER, Bernd [DE/DE]; Hölderlinweg 55, D-48165 Munster (DE), NIENHAUS, Egbert [DE/DE]; Geiststrasse 16, D-59387 Ascheberg (DE). GRANDHEE, Sunitha

[US/US]; 22109 Greentree, Novi, MI 48375 (US).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COATING AGENT CONSISTING OF AT LEAST 3 COMPONENTS

(54) Bezeichnung: AUS MINDESTENS 3 KOMPONENTEN BESTEHENDES BESCHICHTUNGSMITTEL

(57) Abstract

The object of the present invention is a coating agent consisting of at least three components (I, II and III). The component (I) contains as a binder (A) at least one acrylate copolymer (A1) dissolved or dispersed in an organic, possibly water-dilutable solvent, and/or a polyester resin (A2) dissolved or dispersed in an organic, possibly water-dilutable solvent, and/or a polyurethane resin (A3) dissolved or dispersed in an organic, possibly water-dilutable solvent, and/or a further binder (A4). The component (II) contains at least one unblocked polyisocyanate as a cross-linking agent. The component (III) as an essential component of the invention contains an aqueous dispersion produced in a single or multistage process of a hydrophilised polymer resin HP based on a hydrophobic polymer resin HP' and possibly the components (A1) and/or (A2) and/or (A3) and/or (A4) in aqueous dispersion. The description also relates to the use of the coating agents of the invention for painting automobile coachwork and plastic components and for repairing automobile paintwork.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens drei Komponenten (I, II und III) bestehendes Beschichtungsmittel, wobei die Komponente (I) als Bindemittel (A) mindestens ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Polyesterharz (A2) und/oder ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Polyurethanharz (A3) und/oder gegebenenfalls ein weiteres Bindemittel (A4) enthält, die Komponente (II) mindestens ein nichtblockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel enthält und die Komponente (III) als erfindungswesentlichen Bestandteil eine in einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellte wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP auf Basis eines hydrophoben Polymerharzes HP' sowie gegebenenfalls die Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in wäßriger Dispersion enthält. Weiterhin wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel für die Lackierung von Automobilkarosserien und Kunststoffteilen sowie für die Autoreparaturlackierung beschrieben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FL	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	8Z	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TID	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	МK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CC	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwc
СM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Ruminien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Aus mindestens 3 Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel

5 Gebiet der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens drei Komponenten (I), (II) und (III) bestehendes Beschichtungsmittel auf der Basis eines in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelösten oder dispergierten, hydroxyl- und säuregruppenhaltigen Polymers, eines oder mehrerer isocyanatgruppenhaltigen Vernetzungsmittel und einer oder mehrerer Dispersionen von hydroxyl- und säuregruppenhaltigen Polymeren, enthaltend als erfindungswesentlichen Bestandteil mindestens eine nach einem spezifischen Verfahren hergestellte wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren

zur Herstellung dieser Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel in der Reparaturlackierung

sowie für die Beschichtung von Kunststoffen sowie als Decklack oder Füller.

25

10

15

Stand der Technik

Die Lackindustrie ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen bestrebt, einen möglichst großen Teil der in Lacken eingesetzten organischen Lösemittel durch Wasser zu ersetzen. Insbesondere bei der Automobillackierung besteht ein großer Bedarf an wäßrigen Lacken. Dies gilt sowohl für den Bereich der Automobilserienlackierung als auch für den Bereich der Autoreparaturlackierung.

Aus der EP-B-0 358 979 sind wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel bekannt, die ein in Wasser
dispergiertes, hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz sowie
eine Polyisocyanatkomponente enthalten. Diese in der EP-B-0
358 979 beschriebenen Lacke zeigen allerdings hinsichtlich
Glanz, Ausspannung (geringe Narbe der Beschichtung), Kocherneigung und dadurch bedingter Spritzsicherheit sowie hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit, insbesondere hinsichtlich der Beständigkeit im Schwitzwasserkonstantklima

(40 Grad C, 240 Stunden), Verarbeitbarkeit
(Viskositätsabfall und zu kurze Topfzeit) und Härte große
Nachteile.

Die Aufgabe, ein wäßriges Beschichtungsmittel zur Verfügung

zu stellen, das gegenüber den aus der EP-B-O 358 979 bekannten wäßrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmitteln verbesserte Eigenschaften aufweist und/oder verbesserte Lackfilme liefert, wird durch die noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 44 21 823.0 weitgehend gelöst.

Dennoch treten mitunter bei der Anwendung der 3-Komponenten-Systeme gemäß der noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 21 823.0 als Autoreparaturlacke an den ausgehärteten Beschichtungen immer noch Probleme durch Kochern, Grauschleier und/oder strukturierte Oberflächen, bedingt durch schlechten Verlauf der Beschichtungsmittel, auf.

Die daraus resultierende Aufgabe, Beschichtungssysteme für die Autoreparaturlackierung zur Verfügung zustellen, die unter den Bedingungen der Autoreparaturlackierung zu Beschichtungen führen, die keine Oberflächenprobleme, wie Kocher oder Strukturen, sowie keine Beeinträchtigung der optischen Güte, wie Grauschleier, aufweisen, wird durch die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626 beschriebenen 3-komponentigen Beschichtungsmittel gelöst.

30

Diese sind dadurch gekennzeichnet sind, daß

1.) die Komponente (I) als Bindemittel (A)

15

- 5 (A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder
 - (A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes Polyesterharz (A2) und/oder
- (A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen,
 gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und
 Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes Polyurethanharz (A3) und/oder
 - (A4) gegebenenfalls mindestens ein weiteres Bindemittel enthält,
- wobei die Bindemittel (A1) und/oder (A2) und/oder (A3)

 und/oder (A4) so ausgewählt werden, daß eine 50 %ige

 Lösung des Bindemittels (A) in Ethoxyethylpropionat bei

 23°C eine Viskosität von <= 6,0 dPa.s aufweist,
- 2.) die Komponente (II) als Vernetzungsmittel (F) mindestens ein, gegebenenfalls in einem oder mehreren organischen Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Di-

und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebenenfalls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, bestehend aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und/oder gegebenenfalls mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält und

3.) die Komponente (III) die Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in wäßriger Dispersion enthält.

Die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschriebenen Beschichtungsmittel lösen die eingangs angesprochenen Aufgaben hervorragend.

Es besteht jedoch weiterhin das Bedürfnis nach wäßrigen Beschichtungsmitteln mit einer verbesserten Wasserbeständigkeit, besonders gegen Schwitzwasser, sowie insbesondere mit einem verbesserten, d.h. beschleunigten Trocknungsverhalten.

Aufgabe und Lösung

5

10

15

20

35

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin,
insbesondere das Trocknungsverhalten der wäßrigen
Beschichtungsmittel weiter zu verbessern, bei gleichzeitigem
Erhalt der aus noch nicht veröffentlichten P 195 42 626.6
bekannten hervorragenden Eigenschaften, wie insbesondere
verbesserter Glanz, gute Fülle, geringere Kocherneigung,
bessere Spritzsicherheit und verbesserten Verlauf, sowie
gute Witterungsbeständigkeit.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch Beschichtungsmittel gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 gelöst, wenn die Komponente (III) der in P 195 42 626.6 beschriebenen Beschichtungsmittel als erfin-

dungswesentlichen Bestandteil mindestens eine wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP enthält, das nach einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellt worden ist, indem

- in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen
- (aal) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit

 (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester
 oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
 - (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
 - (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
 - (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das hydrophilierte Polymerharz hergestellt, indem

30

15

20

I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

5 (aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit
(aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester
oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

10

15

25

30

- (aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie
- (aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen,
 im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch
 ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus
 solchen Monomeren,
- durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des
 hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion
 der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend mit der Polymerisation der polymerisierbaren
 Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend
 - II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomerengemisch, enthaltend
 - (aal) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,

- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das hydrophobe Polymerisat HP¹ polymerisierbare Doppelbindungen, deren Zahl im statistischen Mittel vorzugsweise 0,05 bis 1,1, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,9 und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 pro Polymermolekül beträgt.

Desweiteren bevorzugt sind als hydrophobe Polymerharze HP' 25 Polyurethanharze.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Polyurethanharz aufgebaut aus:

- (b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,
- 35 (b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,

(b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

- (b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
- 10 (b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber
 Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine
 Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein
 Gemisch aus solchen Verbindungen und
- (b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder
 Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit
 einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder
 ein Gemisch aus solchen Verbindungen.
- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeichnen sich im Vergleich zu den Beschichtungsmitteln der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 durch ein verbessertes Trocknungsverhalten bei gleichermaßen gutem Glanz, guter Fülle, geringer Kocherneigung, durch eine verbesserte Spritzsicherheit aus.

25

Durchführung der Erfindung

Die Komponenten (I) und (II) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6

Die Komponente (I)

15

20

35

Die Komponente (I) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmit-10 tels enthält als Bindemittel (A)

- (A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1), bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 40 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g, und/oder
- (A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes Polyesterharz (A2), bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g, und/oder
 - (A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltendes Polyurethanharz (A3), bevorzugt

mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g, und/oder

5

10

(A4) gegebenenfalls ein weiteres Bindemittel.

Als Hydroxylgruppen und Säuregruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1) sind alle Acrylatcopolymerisate, bevorzugt
mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen und Molekulargewichten, geeignet. Bevorzugt werden Acrylatcopolymerisate
eingesetzt, die als 50 %ige Lösung in Ethoxyethylpropionat
bei 23 Grad C eine Viskosität <= 6,0 dPa.s aufweisen.

Bevorzugt werden als Komponente (A1) die in P 195 42 626.6 beschriebenen Acrylatcopolymerisate eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators von

20

al) einem von (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

25

30

a2) einem mit (a1), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro
Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist,
oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copoly-

merisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

a4) gegebenenfalls einem oder mehreren Vinylestern von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül und/oder

- a5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidyl10 ester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle
 des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge
 Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder
 nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester
 einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit
 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird, sowie
- a6) gegebenenfalls einem mit (a1), (a2), (a3), (a4), und
 (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a4) und (a5)
 verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien,
 ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch
 aus solchen Monomeren,
- wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge 25 so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.
- Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Po
 1 lyacrylatharze und zur Auswahl der Monomerkomponenten (al)

 bis (a6) wird auf die noch nicht veröffentlichte deutsche

 Patentanmeldung P 195 42 626.6 verwiesen.

Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

(a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),

- (a2) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, der

 Komponente (a2),
 - (a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),
- 10 (a4) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a4),
 - (a5) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a5) und
- (a6) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der
 Komponente (a6),
- wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis 20 (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt wird das Polyacrylatharz (A1) gemäß einem in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschriebenen Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden wäßrigen Beschichtungsmittel eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen.

Gemäß der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 werden bevorzugt als Komponente (A2) Polyester eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von

- p1) Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,
- p2) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

30

p3) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten und

p4) gegebenenfalls einer mit dem Reaktionsprodukt aus (p1), (p2) und gegebenenfalls (p3) reaktionsfähigen Komponente.

5

10

25

30

35

Bezüglich der Komponenten (pl) bis (p4) und der Herstellung der Polyester (A2) sei auf die Patentanmeldung P 195 42 626.6 verwiesen.

Besonders bevorzugt werden als Komponente (A2) Polyester eingesetzt, die nach einem in P 195 42 626.6 beschriebenen zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind.

Es ist gemäß der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 gegebenenfalls möglich, daß das Polyacrylatharz (A1) zumindest teilweise in Gegenwart des Polyesters (A2) hergestellt wird. Vorteilhafterweise werden in diesem Fall mindestens 20 Gew.-% und besonders vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% der Komponente (A1) in Gegenwart der Komponente (A2) hergestellt.

Als geeignete Polyurethanharze (A3) werden gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 beispielsweise in den folgenden Schriften beschriebene Polyurethanharze in Komponente (I) eingesetzt: EP-A-355 433, DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866. DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, US-A-4,719,132, EP-A-89 497, US-A-4,558,090, US-A-4,489,135, DE-A-36 28 124, EP-A-158 099, DE-A-29 26 584, EP-A-195 931, DE-A-33 21 180 und DE-A-40 05 961.

In der Komponente (I) werden vorzugsweise Polyurethanharze eingesetzt, die durch Umsetzung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Ver-

bindungen herstellbar sind, wie detailliert in P 195 42 626.6 beschrieben.

- Als Komponente (A4) geeignet sind gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 alle mit den übrigen Bestandteilen der Komponente (I) verträglichen, wasserverdünnbaren Bindemittel, beispielsweise acrylierte Polyurethanharze und/oder Polyesteracrylate.
- 10 Bevorzugt enthält die Komponente (I) als Bindemittel (A)
 - (A1) mindestens 20 Gew.-% mindestens eines Acrylatcopolymerisats (A1),
- 15 (A2) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyesters (A2),
 - (A3) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyurethanharzes (A3) und
- 20 (A4) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines weiteren Bindemittels (A4),

25

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) bis (A4) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Komponente (I) kann als Bestandteil (B) alle lacküblichen Pigmente in Anteilen von 0 bis 60 Gew.-*, bezogen auf Komponente I, enthalten. Dabei können sowohl die in wäßrigen Beschichtungsmitteln üblichen Pigmente, die mit Wasser nicht reagieren bzw. sich in Wasser nicht lösen, als auch die üblicherweise in konventionellen Beschichtungsmitteln eingesetzten Pigmente eingesetzt werden. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite

PCT/EP97/02024 WO 97/42247

der Beschichtungsmittel und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen.

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente 10 sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

Als Bestandteil (C) enthält die Komponente (I) mindestens ein organisches, gegebenenfalls wasserverdünnbares Lösemit-15 tel. Solche Lösemittel können auch an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (II) teilnehmen und somit als Reaktivverdünner wirken und sind in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 im Detail beschrieben.

Als Bestandteil (D) enthält die Komponente (I) gegebenenfalls mindestens ein Neutralisationsmittel. Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel sind in P 195 42 626.6 beschrieben. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Das Neutralisationsmittel kann dabei der Komponente (I) und/oder (II) und/oder (III) zugesetzt werden. Bevorzugt wird das Neutralisationsmittel aber der Komponente (III) zugesetzt.

Als Bestandteil (E) kann die Komponente (I) mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv enthalten. Beispiele für rheologiesteuernde Additive sind in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 genannt.

35

30

20

Die Komponente (I) kann außerdem mindestens noch ein weiteres übliches Lackadditiv enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, und Verlaufshilfsmittel.

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (I) eingesetzt, die aus

- (A) 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, des Bindemittels (A),
 - (B) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pigments und/oder Füllstoffs,
- 15 (C) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und
- (D) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Neutralisationsmittels
 - (E) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes
- 25 bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (E) jeweils 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (I), beträgt.

30 Die Komponente (II)

Es ist bevorzugt, daß die Lackkomponente (II) als Vernetzungsmittel mindestens ein gegebenfalls in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, vorzugsweise nichtblockiertes Di- und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebe-

nenfalls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, ausgewählt aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und/oder mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält.

5

10

15

Bei der Polyisocyanatkomponente (F1) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 2000 mPas (bei 23 Grad C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-*, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Butylacetat und ähnliches.

20

25

30

35

Beispiele für geeignete Isocyanate sind in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschrieben. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, wie in P 195 42 626.6 angeführt, eingesetzt. Die Polyisocyanatkomponente (F1) kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die Polyisocyanatkomponente (F1) aus einem Gemisch aus blockierten Di- und/oder Polyisocyanaten und den schon genannten nichtblockierten Di- und/oder Polyisocyanaten, wie detailliert in P 195 42 626.6 beschrieben. Die Polyisocyanatkomponente (F1) wird in den erfindungsgemä-Ben Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polyepoxide (F2) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F.

- Als Komponente (F2) geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote ® der Firma Shell, Denacol ® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411
- (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321
 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512
 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521
 (Polyglycerolpolyglycidylether).

- Die Polyepoxidkomponente (F2) wird in den erfindungsgemäßen

 Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von 0

 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis

 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.
- Beispiele für geeignete Aminoplastharze (F3) sind iminofunktionelle Melaminharze, wie die im Handel unter dem Namen Cymel ® 325 der Firma Cyanamid und Luwipal ® LR 8839 der Firma BASF AG erhältlichen Produkte.
- Das Aminoplastharz (F3) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von 0
 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis
 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.
- Die Bestandteile (G) und (H) der Lackkomponente (II) entsprechen den Bestandteilen (C) und (E) der Lackkomponente (I).
- Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen 35 Beschichtungsmittel Komponenten (II) eingesetzt, die aus

(F) 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, mindestens eines Vernetzungsmittels (F),

- (G) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und
 - (H) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes,

10

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (F) bis (H) jeweils 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (II), beträgt.

15

20

Die Komponente (III)

Die Komponente (III) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthält als erfindungswesentliches Bestandteil mindestens eine wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP, das nach einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellt wird.

Das einstufige Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP ist dadurch
gekennzeichnet, daß
in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend
Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz
HP' und den monomeren Bestandteilen

30

(aal) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,

5

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

10

15

20

25

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

Das mehrstufige Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP ist dadurch gekennzeichnet, daß

30

35

I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

(aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus

solchen Monomeren,

(aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie

5

(aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

10

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend mit der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend

15

20

II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomerengemisch, enthaltend

25

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

30

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,

5

10

30

35

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.

- Das für die Herstellung der Präemulsion eingesetzte hydrophobe Polymermerharz HP' ist vorzugsweise ein Polyadditionsharz und/oder ein Polykondensationsharz.

 Als Polyadditionsharze HP' bevorzugt sind Polyurethane, als
 Polykondensationsharze HP' bevorzugt sind Polyester.
- Besonders bevorzugt werden Polyadditions- und/oder Polykondensationsharze HP' eingesetzt, die im statistischen Mittel
 0,05 bis 1,1, bevorzugt 0,2 bis 0,9 und besonders bevorzugt
 0,3 bis 0,7 polymerisierbare Doppelbindungen enthalten.
 Ganz besonders bevorzugt werden als Polymerharze HP' Polyurethanharze gemäß DE-A-40 10 176 eingesetzt, die vorzugsweise aus den folgenden Komponenten hergestellt werden:
 - (b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,
 - (b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,

5

10

15

20

25

(b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

- (b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
- (b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und
- (b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

Das Polyurethanharz HP' gemäß DE-A-40 10 176 soll dabei ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 200 bis 30.000, bevorzugt von 1000 bis 5000 Dalton aufweisen. Das Molekulargewicht des Polyurethanharzes HP' kann, wie dem Fachmann bekannt, insbesondere durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Komponenten (b1) bis (b6) gesteuert werden.

Das Polyurethanharz HP' kann sowohl in Substanz als auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden.

Das Polyurethanharz HP' kann durch gleichzeitige Umsetzung aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In manchen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, das Polyurethanharz HP' stufenweise herzustellen. So ist es beispielsweise möglich,

35 aus den Komponenten (b1) und (b2) ein isocyanatgruppenhalti-

ges Präpolymerisat herzustellen, das dann mit der Komponente (b4) weiter umgesetzt wird.

Weiter ist es möglich aus den Komponenten (b1), (b2), (b4) und gegebenenfalls (b3) und (b5) ein isocyanatgruppenhalti-

ges Präpolymerisat herzustellen, das dann mit der Komponente (b6) zu einem höhermolekularen Polyurethanharz HP' umgesetzt wird.

In den Fällen, in denen als Komponente (b4) eine Verbindung eingesetzt wird, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen

reaktive Gruppe enthält, kann in einer ersten Stufe aus (b2) und (b4) ein isocyanatgruppenhaltigen Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann.

Die Umsetzung der Komponenten (b1) bis (b6) kann zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise
Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat, tertiären Amine oder
anderen, durchgeführt werden.

Die einzusetzenden Mengen an Komponenten (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b6) ergeben sich aus dem anzustrebenden

Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können durch Verwendung von polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Komponenten (b1) und/oder Komponenten (b4) in das Polyurethanharz HP' eingeführt werden. Es ist bevorzugt die polymerisierbaren Doppelbindungen über die Komponente (b4) einzuführen.

Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten (b1) bis (b6) sowie ihrer bevorzugten Varianten kann der DE-A-40 10 176 entnommen werden.

30

35

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung besteht die Komponente (b1) aus bis zu 100 Gew.-% alpha,omega-Polymethacrylatdiolen, wie sie beipielsweise in EP-A-0 622 378 beschrieben sind, und/oder enthält die Komponente (b4) eine Allylethergruppe, Acrylat- und/oder Methacrylatgruppe als polymerisierbare Doppelbindung.

Nach dem einstufigen erfindungsgemäßen Verfahren wird in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus Emulgatoren, einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

10

15

20

25

30

- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der
monomeren Bestandteile hergestellt und anschließend die
polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE unter
Verwendung radikalbildender Polymerisationsinitiatoren
polymerisiert.

35 Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in Mengen von:

```
30 bis 98 Gew.-% (aa1),
1 bis 30 Gew.-% (aa2),
0 bis 20 Gew.-% (aa3) sowie
1 bis 20 Gew.-% (aa4)
```

5

eigesetzt, wobei die Summe der Komponenten (aal) bis (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

Als monomere Bestandteile (aal) können beispielsweise eingesetzt werden: Cycloalkyl (meth) acrylate, wie Cyclopentyl (meth) acrylat oder bevorzugt Cyclohexyl (meth) acrylat
oder tert.-Butylcyclohexyl (meth) acrylat, Isobornyl (meth) acrylat, Phenyl (meth) acrylat, Phenylalkyl (meth) acrylate, Naphthyl (meth) acrylat, Alkylacrylate
oder Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im
Esterrest, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-,
Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Ethylhexyl- Decyl- Stearylund Laurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen
Monomeren.

- Als monomere Bestandteile (aa2) können beispielweise eingesetzt werden: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha, beta-ungesättigten Carbonsäure, wobei sich diese Ester von einem Alkylenglykol, das mit der Säure verestert ist, ableiten können oder durch eine Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden können. Weiterhin können die monomeren Bestandteile (aa2) Einheiten von Polyalkylenoxid, z.B. Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid, Polylacton oder Polylactam mit endständigen Hydroxylgruppen tragen.
- Als Komponente (aa2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxylalkylester werden 2-Hydroxyethyl (meth) acrylat, 2-Hydroxypropyl (meth) acrylat, 3-Hydroxypropyl (meth) acrylat und

4-Hydroxybutyl (meth) acrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen alpha, beta-ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden.

- Weiterhin können als Monomerbstandteile (aa2) beispielsweise Addukte aus (Meth)acrylsäure und Versaticsäureglycidylester eingesetzt werden.
 - Als gegebenenfalls anwesende Monomerbestandteile (aa3) können beispielsweise eingesetzt werden: vinylaromatische
- 10 Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Methylstyrol oder Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid sowie Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Stoffen.

 Als Komponente (aa4) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt, wobei auch andere ethylenisch
- ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden können. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.
- In der wäßrigen Phase sind weiterhin Emulgatoren, wie sie beispielsweise bei der konventionellen Emulsionspolymerisation eingesetzt werden, z.B. Aminsalze oder Metallsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, Natriumdialkylsulfosuccinat, ethoxylierte Alkylphenole oder andere dem Fachmann bekannte Emulgierhilfsmittel, in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die

Präemulsion PE, anwesend.

- Weiterhin können geringe Mengen inerter organischer Lösemittel gemeinsam mit dem Polymerharz HP', die zur Erniedrigung der Viskosität des Polymerharzes HP' dienen, eingesetzt werden, die nach dem Mischen in der wäßrigen Phase anwesend sind.
- Zur Erzeugung der hohen Scherbelastung bei der Herstellung 35 der Präemulsion PE, die zur Dispergierung des Polymerharzes HP' und der monomeren Komponenten (aal) bis (aa4) in Mikro-

partikel führt, werden Vorrichtungen, wie sie beispielsweise in EP-B-0 401 565 oder in DE-A-195 10 651 beschrieben sind, angewendet. Z.B. kann der in EP-B-0 401 565 beschriebene Microfluidizer ® der Firma Microfluidics Corp., Newton, Massachusetts, U.S.A. verwendet werden.

5

10

20

25

30

35

Als Polymerisationsinitiatoren können sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Radikalbildner eingesetzt werden. Bevorzugt werden wasserlösliche Radikalbildner, wie beispielsweise Peroxiverbindungen, wie Ammoniumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat oder Wasserstoffperoxid, sowie Redoxsysteme, wie beispielsweise Ammoniumperoxidisulfat mit Natriummetabisulfit, eingesetzt.

Das mehrstufige erfindungsgemäße Verfahren wird folgendermaßen durchgeführt: in der I. Stufe wird die Präemulsion PE aus einer wäßrigen Phase, dem hydrohoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

> (aal) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

- (aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie
- (aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren

durch Mischen unter hoher Scherbelastung hergestellt.

Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in Mengen von

60 bis 99 Gew.-% (aal),
1 bis 20 Gew.-% (aa2) und
0 bis 20 Gew.-% (aa3)

5

30

35

eingesetzt, wobei die Summe der monomeren Bestandteile (aal) bis (aa3) 100 Gew.-% ausmacht.

In der I. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nach der Herstellung der oben beschriebenen Präemulsion PE, die polymerisierbaren Bestandteile (aal), (aa2) und gegebenenfalls (aa3) der Präemulsion PE unter Verwendung der schon genannten radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird bei der Durchführung der I. Stufe im Reaktionsgefäß entionisiertes Wasser vorlegt und auf eine Temperatur zwischen vorzugsweise 40 und 95 Grad C aufgeheizt, wobei sich die Temperatur an der Zerfallsrate des Polymerisationsinitiators orientiert. Danach wird eine wäßrige Phase, enthaltend den Polymerisationsinitiator, sowie die wäßrige Präemulsion PE in separaten Zuläufen vorzugsweise gleichzeitig zudosiert. Der Dosiervorgang dauert zwischen 0,5 und 8 Stunden, bevorzugt zwischen 1 und 4 Stunden.
 - Während und/oder nach Abschluß der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE, nicht jedoch gleichzeitig mit Beginn des bei der Durchführung der I. Stufe beschriebenen Zulaufs der Präemulsion PE in das Reaktionsgefäß wird in der II. Stufe des erfindungsgemäßen Vefahrens ein Monomerengemisch, gegebenenfalls enthaltend

mindestens einen bei der Herstellung der Präemulsion PE beschriebenen bekannten Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, und die monomeren Bestandteile

- (aal) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
 - (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
 - (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

im Zulauf zugegeben.

5

20

- Die schon bei der Herstellung der Präemulsion PE im einstufigen Verfahren beschriebenen Monomeren (aal) bis (aa3) sind vorzugsweise mit den in der I. Stufe eingesetzten Monomeren weitestgehend identisch.
- Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in der II. Stufe 35 in Mengen von:

```
30 bis 98 Gew.-% (aa1),
1 bis 30 Gew.-% (aa2),
0 bis 20 Gew.-% (aa3) und
1 bis 20 Gew.-% (aa4)
```

5

eingesetzt, wobei die Summe der monomeren Bestandteile (aal) bis (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

Der Zulauf der in der II. Stufe eingesetzten Monomeren dauert im allgemeinen zwischen 0,5 und 6 Stunden.

Nach Abschluß der Monomerzugabe wird die wäßrige Dispersion noch 0,5 bis 4 Stunden zur Nachreaktion bei 60 bis 95 Grad C gehalten.

15

Die resultierende wäßrige Dispersion der hydrophilierten Polymerharzes HP hat einen Feststoffgehalt zwischen 10 und 65 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion.

20

25

Neben der erfindungswesentlichen wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP können wäßrige Dispersionen der schon beschriebenen Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in der Komponente (III) anwesend sein, deren Herstellung in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel

Die Komponenten (I), (II) und (III) werden zur Herstellung der Beschichtungsmittel bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen des hydrophilierten Polymerharzes HP sowie der Komponenten (A1), (A2), (A3) und (A4) zu den vernetzenden Gruppen des Vernetzungsmittels (F) zwischen 1: 2 und 2: 1, bevorzugt zwischen 1: 1,2 und 1: 1,5, liegt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen außerdem bevorzugt einen Gesamtgehalt an üblichen Lackadditiven von 0 bis 10 Gew.-%, an organischen Lösemitteln von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, an Wasser von 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, an Bindemittel (A)

von 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%, an Vernetzungsmittel (F) von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, sowie an Pigmenten und/oder Füllstoffen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-%, auf, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

Die Herstellung der Komponente (I) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren der einzelnen Bestandteile. So erfolgt beispielsweise die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicherweise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente in einem oder mehreren Bindemitteln. Das Anreiben der Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise nach folgenden Mischverfahren aus den Komponenten (I), (II), (III) und gegebenenfalls Wasser als weiterer Komponente (IV) hergestellt:
- 35 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden zunächst die Komponenten (I) und (II) gemischt, wobei

PCT/EP97/02024 WO 97/42247

bevorzugt diese Komponenten (I) und (II) kein Neutralisationsmittel enthalten. Dann wird zu dieser Mischung gegebenenfalls die Komponente (IV) zugesetzt. Entweder wird dann die so erhaltene Mischung in die Neutralisationsmittel enthaltende Komponente (III) gegeben und das erhaltene Beschichtungsmittel dispergiert, oder es wird dann in die so erhaltene Mischung die Neutralisationsmittel enthaltende Komponente (III) gegeben.

Ferner kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel bei-10 spielsweise analog zu dem gerade beschriebenen Verfahren hergestellt werden, wobei allerdings das Neutralisationsmittel nicht in der Komponente (III) enthalten ist, sondern vor der Zugabe der Komponente (III) separat zugegeben wird.

15

20

Außerdem kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel auch dadurch hergestellt werden, daß die Komponente (I) zunächst mit dem Neutralisationsmittel versetzt wird. Selbstverständlich kann anstelle dieses Mischens auch eine Komponente (I) eingesetzt werden, die bereits das Neutralisationsmittel enthält. Die so erhaltene Komponente(I) wird dann mit der Komponente (II) und gegebenenfalls der Komponente (IV) gemischt (gleichzeitig oder aufeinanderfolgende Mischung mit (II) und gegebenenfalls (IV)), die so erhaltene Mischung wird dann entweder zu der Komponente (III) gegeben oder mit 25 der Komponente (III) versetzt, und das so jeweils erhaltene Beschichtungsmittel wird noch durch Dispergieren homogenisiert.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können durch 30 übliche Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Tauchen, auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier, aufgebracht werden.
- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden üblicherweise bei Temperaturen von unter 120 Grad C, bevorzugt bei

Temperaturen von maximal 80 Grad C, gehärtet. In speziellen Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch höhere Härttemperaturen angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise zur Herstellung von Decklackierungen eingesetzt. Die
erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können sowohl bei der
Serien- als auch bei der Reparaturlackierung von Automobilkarosserien eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise aber
im Bereich der Reparaturlackierung und der Lackierung von
Kunststoffteilen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsmittel können als Füller sowie zur Herstellung einschichtiger Decklackierungen sowie als pigmentierte Basislacke oder als Klarlacke in einem Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung eingesetzt werden (Base coat-/Clear coat-Verfahren).

15

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Beispiel: Herstellung und Applikation eines Klarlacks

Beispiel 1: Herstellung eines wasserverdünnbaren Acrylatharzes Al) für die Komponente (I)

In einem 41-Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 1000 g Ethoxyethylpropionat vorgelegt und auf 130 Grad C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 89,4 g tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 145,7 g Ethoxyethylpropionat in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 4,5 Stunden abgeschlossen ist. 5 Minuten nach Beginn der Zugabe der tert.-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe der Monomermischung aus (a1), (a2) und (a6):

- (a2): 270 g Hydroxyethylacrylat und
- (a6): 238 g Styrol

5

10

15

20

25

35

begonnen, wobei die Gesamtzulaufzeit für den ersten Monomerenzulauf 4 Stunden beträgt.

- 2,5 Stunden nachdem der erste Monomerenzulauf gestartet
 30 worden ist, wird ein zweiter Monomerenzulauf gestartet, der
 aus einem Gemisch aus (a2), (a3) und 27 g Ethoxyethylpropionat besteht:
 - (a2): 112 g Hydroxyethylacrylat und
 - (a3): 54 g Acrylsäure,

wobei die Gesamtzulaufzeit für den zweiten Monomerenzulauf bei 1,5 Stunden liegt.

5 Die Mischung (a1), (a2), (a3) und (a6) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 4 Stunden abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der tert.-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei 120 Grad C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird durch Abdestillieren des organischen Lösemittels (während 1 Stunde 10 bei 130 Grad C im Vakuum) auf einen Festkörpergehalt von 79,2 % eingestellt. Das so erhaltene Acrylatharz weist eine OH-Zahl von 140 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl von 31,1 mg KOH/g Festharz, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 3220 Dalton und ein gewichtmittleres Molekulargewicht Mw 15 von 7505 Dalton auf. Die Viskosität einer 55%igen Lösung des Acrylatharzes in Ethoxyethylpropionat beträgt 4,4 dPa·s (23°C).

20

Beispiel 2: Herstellung der Dispersion eines Polyacrylatharzes (A1) für die Komponente (III)

In einem 41-Stahlkessel, ausgestattet mit zwei Monomerzuläu-25 fen, Initiatorzulauf, Rührer und Rückflußkühler, werden 470 Gew.-Teile n-Butanol als Lösemittelkomponente vorgelegt und auf 110 Grad C aufgeheizt.

Dann wird eine Lösung von 36 Gew.-Teilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 92,4 Gew.-Teilen n-Butanol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5,5 Stunden abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der tert-Butylperoxyethylhexanoat-Lösung wird auch mit der Zugabe der Mischung aus (a1) bis (a6):

35

30

(a1): 240 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat,

209 Gew.-Teilen Methylmethacrylat,
120 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat

(Methacrylester 13 der Firma Röhm GmbH),

5 (a2): 270 Gew.-Teilen Hydroxyethylmethacrylat und

(a6): 180 Gew.-Teilen Styrol,

begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a6) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 Stunden abgeschlossen ist.

3,5 Stunden nach Beginn des ersten Monomerenzulaufs wird ein zweiter Monomerenzulauf gestartet, der gemeinsam mit dem ersten Monomerenzulauf beendet wird und aus einer Mischung der Monomerkomponenten (a2) und (a5) besteht:

(a2): 120 Gew.-Teile Hydroxyethylmethacrylat und

20 (a5): 61 Gew.-Teile Acrylsäure.

Nach Abschluß der Zugabe der tert.-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei 120 Grad C gehalten.

25 Hiernach werden 12 Gew.-Teile Ethoxyethylpropionat als Lösemittelkomponente zugegeben.

Dann wird die Harzlösung auf 80 Grad C abgekühlt und innerhalb von etwa 30 Minuten mit 63 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin in 1379 Gew.-Teilen entionisiertem Wasser bis zu einem

Neutralisationsgrad von 85 % neutralisiert.

Anschließend wird das Lösemittelgemisch aus Ethoxyethylpropionat und n-Butanol durch azeotrope Destillation entfernt, bis höchstens 1 Gew.-% Lösemittel bezogen auf die Dispersion gaschromatographisch nachweisbar sind.

PCT/EP97/02024 WO 97/42247

Nach Beendigung der Destillation wird die Dispersion durch die Zugabe von entionisiertem Wasser auf folgende Endkennzahlen eingestellt:

Säurezahl des Gesamtfestkörpers: 38,1 mg KOH/g,

5 Feststoffgehalt (1 Stunde, 130 Grad C): 38,5 %, pH-Wert: 7,57.

Herstellung der Dispersion eines Poly-Beispiel 3: urethanharzes (A3) für die Komponente (III) 10

3.1. Herstellung der Polyestervorstufe

In einem für die Polykondensationsreaktionen geeigneten 41-Stahlreaktor werden 1088 g Hydroxypivalinsäureneopentylgly-15 kolester, 120 g Phthalsäureanhydrid, 1268 g Isophthalsäure, 21 g 2-Butyl-2-ethylpropandiol, 489 g Neopentylglykol und 113 g Xylol als Schleppmittel eingewogen.

Anschließend wird aufgeheizt und das Kondensationswasser kontinuierlich bis zu einer Säurezahl von < 3,5 mg KOH/g 20 entfernt. Der Ansatz wird auf etwa 100°C abgekühlt und mit Ethoxyethylpropionat auf 79,7 % Festkörpergehalt eingestellt. Das resultierende Polyesterdiol weist eine Säurezahl von 4,4 mg KOH/g auf. Die Viskosität einer 60 %igen Lösung des Polyesterdiols in Ethoxyethylpropionat beträgt bei 23

Grad C 3,6 dPa.s.

3.2. Herstellung der Polyurethandispersion

In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten 41-30 Stahlreaktor werden 749 g des Polyesterdiols gemäß Beispiel 3.1 , 6,6 g 2-Butyl-2-ethylpropandiol, 69 g Dimethylolpropionsäure und 318 g m-Tetramethylxylylendiisocyanat vorgelegt und bei 110 Grad C bis zu einem konstanten Diisocyanatgehalt umgesetzt. Dann werden 101 g Trimethylolpropan zuge-35

setzt und bis zur Beendigung der Reaktion weiter erhitzt.

Anschließend werden 31,5 g Ethoxyethylpropionat hinzugefügt.

Nach weiteren 30 Minuten Rühren der Reaktionsmischung wird mit 36,7 g Dimethylethanolamin neutralisiert. Die Reaktionsmischung, die noch eine Temperatur von 90 bis 110 Grad C aufweist, wird danach in 1929,2 g entionisiertem Wasser, das eine Temperatur von 60 Grad C aufweist, dispergiert.

Die resultierende Polyurethandispersion ist frei von Gelteilchen, weist einen Festkörpergehalt von 36,1 %, eine Säurezahl von 30,3 mg KOH/g sowie einen pH-Wert von 7,1 auf. Bei einer Temperatur von 40 Grad C ist die Polyurethandispersion länger als 4 Wochen lagerstabil.

- 15 Beispiel 4: Herstellung der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylatharzes HP für die Komponente (III)
- Beispiel 4.1: Herstellung der Polyestervorstufe für das 20 hydrophobe Polyurethanharz HP

25

30

In einem für Polykondensationsreaktionen geeigneten Stahlreaktor werden werden 39,487 Teile Dimerfettsäure (Pripol ® 1013 der Firma Unichema), 21,739 Teile Hexandiol-1,6, 11,689 Teile Isophthalsäure und 1,035 Teile Xylol als Schleppmittel eingewogen.

Anschließend wird bis zu einer Temperatur von 220 Grad C aufgeheizt und das Kondensationswasser kontinuierlich unter Konstanthalten der Temperatur bei 220 Grad C bis zu einer Säurezahl < 4 mg KOH/g entfernt.

Der Ansatz wird auf 80 Grad C abgekühlt und mit 23,272 Teilen Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von ca. 73% eingestellt. Das resultierende Polyesterdiol weist eine Säurezahl von ca. 2,5 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von ca.

35 71 mg KOH/g auf. Die Viskosität der 73%igen Lösung des

Polyesterdiols in Methylethylketon beträgt bei 23 Grad C ca. 2,0 dPas.

5 Beispiel 4.2: Herstellung des hydrophoben Polyurethanharzes HP[†]

In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten Stahlreaktor werden 55,13 Teile des Polyesterdiol gemäß Beispiel

- 4.1, 4,24 Teile Neopentylglykol, 2,28 Teile Trimethylolpropan-Monoallylether, 26,91 Teile Tetramethylxylylendiisocyanat, 3,76 Teile Methylethylketon und 0,03 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt.
- Danach wird unter Rühren auf 80 Grad C aufgeheizt und die
 15 Temperatur solange bei 80 Grad C gehalten bis der Isocyanatgehalt bei ca. 2,6 Gew.-% liegt.
 Anschließend werden 7,65 Teile Trimethylolpropan zugefügt
 und die Temperatur weiter bei 80 Grad C gehalten bis der
- Die Viskosität der 82%igen Lösung des Polyuretahnarzes PUR' in Methylethylketon beträgt zwischen 3,5 und 6,0 dPas (1:1 in N-Methylpyrrolidon).

Isocyanatgehalt unter 0,1 Gew.-% liegt.

25 Beispiel 4.3: Herstellung der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylatharses HP

I.Stufe:

Mittels eines Microfluidizers ® der Firma Microfluidics

30 Corp. (Newton, Massachusetts, U.S.A.) wird die Präemulsion
PE bei einem Druck von 550 bar in 2 Durchläufen aus:

11,07 Teilen Polyurethanharz HP' gemäß Beispiel 4.2,

35 einem Gemisch aus: 5,40 Teilen Methylmethacrylat,

4,05 Teilen n-Butylacrylat und 2,70 Teilen n-Butylmethacrylat als Komponente (aal),

- 5 1,35 Teilen Hydroxyethylmethacrylat als Komponente (aa2),
 - 22,41 Teilen entionisiertem Wasser und
- 3,00 Teilen anionischem Emulgator Abex ® EP 110 der Firma Rhone-Poulenc (Ammoniumsulfonat eines ca. 5-fach ethoxylierten Nonylphenols)

hergestellt.

15

- In einem für radikalische Polymerisationen geeigneten Stahlkessel mit 2 Monomerenzuläufen und 1 Initiatorzulauf werden 23,796 Teile entionisiertes Wasser vorgelegt und auf 82 Grad C aufgeheizt.
- Danach wird innerhalb von 1,5 Stunden die Präemulsion PE aus einem der beiden Monomerenzuläufe und eine wäßrige Initiatorlösung bestehend aus:
 - 3,400 Teilen entionisiertem Wasser und
- 25 0,054 Teilen Ammoniumperoxidisulfat

aus dem Inititorzulauf gleichzeitig und gleichmäßig zudosiert, wobei die Temperatur auf 82 Grad C gehalten wird.

30 II.Stufe:

Nach Abschluß der Zugabe der in der I.Stufe beschrieben Präemulsion PE und der Initiatorlösung wird über den zweiten Monomerzulauf eine Mischung aus:

- 35 einem Gemisch aus:
 - 9,00 Teilen Methylmethacrylat,

6,75 Teilen n-Butylacrylat und 3,70 Teilen n-Butylmethacrylat als Komponente (aal),

- 5 2,25 Teilen Hydroxyethylmethacrylat als Komponente (aa2),
 - 0,79 Teilen Methacrylsäure als Komponente (aa4) sowie

0,10 Teilen nichtionischer Emulgator Igepal ® CO 850 der Firma Rhone-Poulenc (ca. 20-fach ethoxyliertes Nonyl-phenol)

innerhalb von 2 Stunden zudosiert, wobei die Temperatur bei 82 Grad C gehalten wird. Zur Nachreaktion wird das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden bei 82 Grad C gehalten.

Die resultierende wäßrige Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylatharzes HP hat folgende Kenndaten:

Festkörpergehalt: 45%

Säurezahl:

15 - 17 mg KOH/g

25 pH-Wert:

2,5 - 3,0

mittlere Teilchengröße: ca. 200nm

Beispiel 5: Herstellung der Komponente (I) des Beschichtungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (I) hergestellt:

35

15,0 Gew.-Teile organisches wasserverdünnbares Acrylatharz (A1) gemäß Beispiel 1,

4,0 Gew.-Teile Butylglykolacetat,

5
3,2 Gew.-Teile Butylglykol,

1,0 Gew.-Teile Benetzungsmittel (Tensid S ®, Firma Bie-sterfeld),

0,2 Gew.-Teile Verlaufsmittel auf Basis eines polyethermodifizierten Dimethylsiloxan-Copolymerisats(Byk ® 331 der Firma Byk Gulden) und

0,6 Gew.-Teile Verlaufsmittel (Fluorad ® FC 430 der Firma 3M: 10%ig in Ethylethoxypropionat)

Beispiel 6: Herstellung der Komponente (II) des Beschich-20 tungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (II) hergestellt:

25

- 2,7 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Allophanat (Desmodur ® VPLS 2102 der Firma Bayer AG),
- 30 10,2 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat (Tolonate ® HDTLV der Firma Rhone-Poulenc) und
 - 1,5 Gew.-Teile Butylglykolacetat

Beispiel 7: Herstellung der Komponente (III) für das Beschichtungmittel

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch 5 Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (III) hergestellt:

- 30,0 Gew.-Teile entionisiertes Wasser,
- 10 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin,
 - 2,0 Gew.-Teile Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis (Dapral ® T210 der Firma Akzo),
- 9,0 Gew.-Teile der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylats HP gemäß Beispiel 4, wobei der pH-Wert der Dispersion mit Dimethylethanolamin zuvor auf 7,0 eingestellt wird, und
- 20,0 Gew.-Teile Polyurethandispersion (A3) gemäß Beispiel 3.

25 Beispiel 8: Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks KL aus den Komponenten (I), (II) und (III)

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks KL erfolgt durch Mischen der Komponenten (I), (II) und(III) mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute), indem die Komponente (II) in die Komponente (I) eingerührt wird und die resultierende Mischung in die Komponente (III) eingerührt wird.

Vergleichsbeispiel 9: Herstellung eines Klarlacks KL¹ aus
Komponenten (I), (II) und (III) nach
der noch nicht veröffentlichten
deutschen Patentanmeldung P 195 42
626.6

Beispiel 9.1: Herstellung der Komponente (I) des Beschichtungsmittels

- Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (I) hergestellt:
- 15,0 Gew.-Teile organisches wasserverdünnbares Acrylatharz
 (A1) gemäß Beispiel 1,
 - 4,0 Gew.-Teile Butylglykolacetat,
 - 3,2 Gew.-Teile Butylglykol,

5

20

30

- 1,0 Gew.-Teile Benetzungsmittel (Tensid S ®, Firma Biesterfeld),
- 0,2 Gew.-Teile Verlaufsmittel auf Basis eines polyethermodifizierten Dimethylsiloxan-Copolymerisats(Byk ® 331 der Firma Byk Gulden) und
 - 0,6 Gew.-Teile Verlaufsmittel (Fluorad ® FC 430 der Firma 3M: 10%ig in Ethylethoxypropionat)

Beispiel 9.2: Herstellung der Komponente (II) des Beschichtungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (II) hergestellt:

- 5 3,0 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Allophanat (Desmodur ® VPLS 2102 der Firma Bayer AG),
- 11,0 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat (Tolonate ® HDTLV der
 Firma Rhone-Poulenc) und
 - 1,5 Gew.-Teile Butylglykolacetat

Beispiel 9.3: Herstellung der Komponente (III) für das Beschichtungmittel

- Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch 20 Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (III) hergestellt:
 - 28,0 Gew.-Teile entionisiertes Wasser,
- 25 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin,
 - 2,0 Gew.-Teile Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis (Dapral ® T210 der Firma Akzo),
- 30 10,0 Gew.-Teile der wäßrigen Dispersion des Polyacrylatharzes (A1) gemäß Beispiel 2, und
 - 20,0 Gew.-Teile Polyurethandispersion (A3) gemäß Beispiel 3.

Beispiel 9.4: Herstellung des Klarlacks KL' aus den Komponenten (I), (II) und (III) gemäß den Beispielen 9.1 bis 9.3

Die Herstellung des Klarlacks KL' erfolgt durch Mischen der Komponenten (I), (II) und(III) gemäß den Beispielen 9.1 bis 9.3 mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute), indem die Komponente (II) in die Komponente (I) eingerührt wird und die resultierende Mischung in die Komponente (III) eingerührt wird.

Beispiel 10: Applikation der Klarlacke KL gemäß Beispiel 8 und KL' gemäß dem Vergleichsbeispiel 9 und Prüfung der eingebrannten Lackfilme

15

30

Auf ein mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtetes phosphatiertes stahlblech wird eine wasserverdünnbare, mit Aluminium20 plättchen pigmentierte Basisbeschichtungszusammensetzung gemäß EP-A-279 813 so appliziert, daß eine Trockenfilmschichtdicke von 12 bis 15 µm erhalten wird.

Die applizierte Basisbeschichtungszusammensetzung wird 10 Min. bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 60 Grad C gettrocknet.

Dann werden die Deckbeschichtungszusammensetzungen gemäß Beispiel 8 und Vergleichbeispiel 9 in 3 Spritzgängen mit 15 Minuten Zwischenablüftzeit auf die Basisschicht gespritzt. Schließlich wird 60 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 30 Minuten bei 60 Grad C im Umluftofen eingebrannt. Die so erhaltenen mehrschichtigen Überzüge wurden mehreren Prüfungen unterzogen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt sind.

Tabelle 1: Eigenschaften der gemäß Beispiel 10 hergestellten Beschichtungen:

Beschichtung gemäß Vergleichsbeipiel Beispiel 9 8 Klarlack KL' Klarlack KL 10 50 Schichtdicke 55 (Mikrometer) sehr gut sehr gut Verlauf (visuell) 15 geringes geringes Verhalten Anquellen Anquellen im Schwitzwassertest (visuell) 20 2 Trocknungs-

25

verhalten(1)

⁽¹⁾ Beurteilung des Trocknungsverhaltens: 1 = sehr schnell

2 = schnell

3 = mittelschnell

30 4 = langsam

5 = sehr langsam

Patentansprüche:

1. Aus mindestens drei Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, enthaltend

5

15

20

25

1.) die Komponente (I), die als Bindemittel (A)

(A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltenden Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder

- (A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltenden Polyesterharz (A2) und/oder
- (A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltenden Polyurethanharz (A3) und/oder
- (A4) gegebenenfalls mindestens ein weiteres Bindemittel

enthält,

30

35

2.)die Komponente (II) als Vernetzungsmittel (F) mindestens ein in einem oder mehreren organischen Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes Di- und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebenenfalls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, bestehend aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit mindestens zwei

Epoxidgruppen pro Molekül und/oder gegebenenfalls mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält und

- 3.)die Komponente (III) mindestens eine wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP, sowie gegebenenfalls die Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4)in wäßriger Dispersion enthält,
- dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP hergestellt wird, indem in entionisiertem Wasser eine Präemulsion enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

- (aal) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- 20 (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus
 solchen Monomeren, sowie
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares,
 ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus
 solchen Monomeren
 - durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydro-5 phoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die

polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

5 2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Komponente (III) anwesende wäßrige Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP hergestellt wird durch ein mehrstufiges Verfahren, wobei

10

20

- I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen
- (aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit
 (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien
 (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus
 solchen Monomeren,
 - (aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie
 - (aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und darauf mit der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend

II.während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomerengemisch, enthaltend

5

10

15

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,

- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies,
 ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem
 Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
- 20 (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- 25 im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.
- 3. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat

 HP' ein Polyadditionsharz und/oder ein Polykondensationsharz ist.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat HP' polymerisierbare Doppelbindungen enthält, deren Zahl vorzugsweise im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 pro Polymermolekül beträgt.

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat HP' ein Polyurethanharz ist.

10

5

6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz HP' aufgebaut ist aus:

15

(b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,

20

(b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,

25

(b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

30

(b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

(b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und

5

(b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

10

15

- 7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (bl) des Polyurethanharzes HP' aus bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf (bl), aus alpha, omega-Polymethacrylatdiolen besteht.
- 8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerharz
 HP' weniger als 30 Gew.-% des hydrophlilierten Polymerharzes HP, bezogen auf das Polymerharz HP, ausmacht.
- 9. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, 25 dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren Bestandteile (aa1), (aa2), (aa3) und (aa4) in Mengen von:

30 bis 98 Gew.-% (aal),

1 bis 30 Gew.-% (aa2),

0 bis 20 Gew.-% (aa3) und

1 bis 20 Gew.-% (aa4)

eingesetzt werden, wobei die Summe der Monomeren (aal), (aa2), (aa3) und (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

35

10. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9 für die Lackierung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteile.

5

11. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9 für die Autoreparaturlackierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 97/02024

IPC CO8G18/62 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC CO8G CO9D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC COSG CO9D					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 COSG COSD					
IPC ⁶ CO8G CO9D					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Delevert to also No.					
Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.					
A WO 95 35348 A (BASF LACKE & FARBEN ;MAYER 1-11					
BERND (DE); NIÈNHAUS EGBERT (DE); MEISE)					
28 December 1995 (28.12.95) see examples 1-4					
A EP 0 089 497 A (BASF FARBEN & FASERN) 28 September 1983 1-11 (28.09.83)					
see claims 1, 3, 5					
A WO 92 22612 A (DU PONT) 23 December 1992 (23.12.92) 1-11					
see example 1					
E DE 195 42 626 A (BASF LACKE & FARBEN) 24 April 1997 1-11					
(24.04.97)					
cited in the application					
see page 3, line 40 - page 4, line 36					
Further documents are listed in the continuation of Box C. X See patent family annex.					
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or price date and not in conflict with the application but cited to unders					
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance to be of particular relevance. "X" document of particular relevance; the claimed invention can					
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is					
cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document					
means document reterring to an oral disclosure, use, exhibition of solid combined with one or more other such documents, such combinate being obvious to a person skilled in the art					
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report					
6 August 1997 (06.08.97) 28 August 1997 (28.08.97)					
Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer					
European Patent Office					
Facsimile; No. Telephone No.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 97/02024

Patent document ited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date
WO 9535348 A	28-12-95	DE 4421823 A CA 2190286 A EP 0766717 A	04-01-96 28-12-95 09-04-97
EP 0089497 A	28-09-83	DE 3210051 A AU 558198 B AU 1170383 A BR 8301334 A CA 1224586 A JP 3045755 B JP 58168664 A US 4489135 A US 4558090 A	29-09-83 22-01-87 22-09-83 29-11-83 21-07-87 12-07-91 05-10-83 18-12-84 10-12-85
WO 9222612 A	23-12 - 92	CA 2109964 A US 5051464 A AU 652224 B DE 69115929 D DE 69115929 T EP 0588794 A JP 6508160 T	23-12-92 24-09-91 18-08-94 08-02-96 08-08-96 30-03-94 14-09-94
DE 19542626 A	24-04-97	WO 9714731 A	24-04-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna. ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02024

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
A. KLASSI IPK 6	A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G18/62						
Nach der In	Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK						
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE						
Recherchier IPK 6	Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G C09D						
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	west diese unter die recherchierten Gebiet	c (allen				
Während de	Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)						
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
A	WO 95 35348 A (BASF LACKE & FARBE BERND (DE); NIENHAUS EGBERT (DE); 28.Dezember 1995 siehe Beispiele 1-4	1-11					
A	EP 0 089 497 A (BASF FARBEN & FASERN) 28.September 1983 siehe Ansprüche 1,3,5		1-11				
A	WO 92 22612 A (DU PONT) 23.Dezember 1992 siehe Beispiel 1		1-11				
E	DE 195 42 626 A (BASF LACKE & FAR 24.April 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 40 - Seite 4 36	1-11					
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siche Anhang Patentfamilie					
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, soer nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist. "E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. "L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem Prioritätsdatum veröffendlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem Prioritätsdatum veröffendlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldedatum sund mit der Anmeldedatum veröffentlichung zugrundeliegenden Prioritätsdatum nur zumVerstikndnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prioritätsdatum veröffendlichung belegt werden "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung mit einer oder mehreren anderen "V veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung in veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen "V veröffentlichung int einer oder mehreren anderen "V veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht werden "V veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindu							
6	August 1997	2 8. 08. 9	<i>.</i>				
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäitsches Patentamt; P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter					
	Tel. (+31-70) \$40-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fan (+31-70) \$40-3016	Heidenhain, R					

1 .

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internau .es Aktenzeichen
PCT/EP 97/02024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9535348 A	28-12-95	DE 4421823 A CA 2190286 A EP 0766717 A	04-01-96 28-12-95 09-04-97
EP 0089497 A	28-09-83	DE 3210051 A AU 558198 B AU 1170383 A BR 8301334 A CA 1224586 A JP 3045755 B JP 58168664 A US 4489135 A US 4558090 A	29-09-83 22-01-87 22-09-83 29-11-83 21-07-87 12-07-91 05-10-83 18-12-84 10-12-85
WO 9222612 A	23-12-92	CA 2109964 A US 5051464 A AU 652224 B DE 69115929 D DE 69115929 T EP 0588794 A JP 6508160 T	23-12-92 24-09-91 18-08-94 08-02-96 08-08-96 30-03-94 14-09-94
DE 19542626 A	24-04-97	WO 9714731 A	24-04-97